

石油污染土壤溶剂萃取过程的实验研究

李忠媛¹, 隋红^{1,2*}, 李洪^{1,2}, 廉景燕³, 杜永亮¹, 刘天宇³, 李鑫钢^{1,2}

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 精馏技术国家工程研究中心, 天津 300072;
3. 天津理工大学化工学院, 天津 300384;)

摘要: 溶剂萃取是一种具有发展前途的土壤修复技术, 可以快速有效地去除土壤中的有机污染物, 同时还可以对具有一定价值的污染物进行回收利用。通过采用不同溶剂对石油污染土壤进行了萃取实验, 最终选出了一种脱油率较高、环境友好且容易回收的复合溶剂 TU-A。对于溶剂 TU-A 萃取石油污染土壤脱油率的研究发现, 操作温度为室温, 液固比为 4:1~6:1, 搅拌时间为 5 min 时, 对于萃取脱油比较适合, 而且含油率在 10% 以内的溶剂 TU-A 均可直接利用, 无需进行溶剂再生。

关键词: 溶剂萃取; 石油污染土壤; 脱油率; 操作条件

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)02-0068-03

Solvent extraction process of oil-contaminated soil

LI Zhong-yuan¹, SUI Hong^{1,2*}, LI Hong^{1,2}, LIAN Jing-yan³, DU Yong-liang¹,
LIU Tian-yu³, LI Xin-gang^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. National Engineering Research Centre of Distillation Technology, Tianjin 300072, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300072, China)

Abstract: Solvent extraction is a promising technology for soils remediation. Such method can be efficient in removing hydrophobic organic contaminants from polluted soils. Meanwhile, the contaminants can be recovered and recycled. A set of experiments of the solvent-extraction-based remediation of the oil-contaminated soil have been carried out with different solvents, and a solvent called TU-A has been chosen, which is higher oil-removing efficiency, environmentally friendly and easily recyclable. The suitable operation conditions for extraction process are shown as follows: room temperature, 4:1 to 6:1 of liquid-solid ratio and 5 minutes of stirring time. When the oil content of TU-A solvent is less than 10%, it can be directly used without the need for solvent regeneration.

Key words: solvent extraction; oil-contaminated soil; oil-removing efficiency; operational conditions

随着石油工业的迅速发展, 油气田开发、加工和运输过程而引起的土壤污染越来越严重。石油污染物不仅破坏土壤自身的结构, 改变其物理化学性质, 而且会影响到农作物的产量和品质, 进而通过食物链危害人类的健康和生命^[1]。

溶剂萃取技术是一种利用溶剂萃取去除污染土壤有害化学物质的土壤修复方法^[2]。通常这些有害化学物质为有机污染物, 如多氯联苯 (PCBs)、多环芳烃、农药、石油和润滑油等。这些物质不溶于水, 容易吸附在土壤、污泥和沉积物中, 通常难以将其从土壤中去掉。而有机溶剂可以很好地溶解这些憎水性的有机污染物, 并将其从污染土壤中去掉, 同时还可以对具有一定价值的污染物进行回收利用^[3]。因此, 很多学者在溶剂萃取技术修复有机污染土壤方面进行了研究^[4-6]。

笔者首先对高效脱附溶剂进行筛选, 优化萃取过程的操作条件如温度、液固比、萃取时间等; 并考察了溶剂的性质对脱油率的影响, 以期能够为土壤有机污染溶剂萃取修复提供依据和指导。

1 实验部分

1.1 实验材料和设备

将采集自孤岛油田的石油污染土壤样品摊平、晒干, 初步粉碎后, 除去较大的石块和动植物残体, 放入研磨器进行研磨, 使颗粒较大的土样成为较为细小的颗粒。研磨充分后, 过 10 目样品筛, 收集过筛后的土样, 备用。

所用试剂三氯甲烷、正己烷、乙酸乙酯、丙酮和无水乙醇均为分析纯, 购自天津市江天化工技术有限公司。实验仪器: 超声波清洗器 (KQ100KDB 型, 昆山市超声仪器有限公司生产); 离心机 (TG16G 型, 湖南凯达科学仪器有限公司生产); 电热恒温干燥箱 (201B 型, 天津市天宇实验仪器有限公司生产); 红外光度测油仪 (F2000-1 型, 吉林欧伊尔环保科技发展有限公司生产); 电子天平 (BS201S 型, Sartorius, 德国生产)。

1.2 实验方法

准确称取一定量的石油污染土壤于具塞锥形瓶

中,加入定量溶剂。在室温下,将锥形瓶置于恒温水浴磁力搅拌器中搅拌。然后将固液混合物转移至离心管中,经离心对固液混合物进行固液分离。

1.3 分析方法

土壤含油率的测量采用非分散红外光度法,其原理是利用石油类物质的甲基($-\text{CH}_3$)和亚甲基($-\text{CH}_2$)在近红外区 $2\ 930\ \text{cm}^{-1}$ 的特征吸收进行测定。测试方法为从待测石油污染土壤中提取一定质量的石油作为标准油,用四氯化碳配置成含有不同石油浓度的标准溶液。选择红外测油仪中的非分散红外模式绘制标准曲线。然后,准确称取待测土壤样品于具塞离心管中,再加入无水硫酸钠和 CCl_4 ,按超声萃取步骤超声萃取3次来提取土壤中的石油污染物。然后,将萃取液定容后使用红外测油仪中的非分散红外光度法测量萃取液中石油污染物的浓度。

2 结果与讨论

筛选确定较佳的脱附溶剂,并通过温度、液固比、萃取时间等影响因素的考察确定较优的操作条件,考察溶剂的性质对脱油率的影响。

2.1 溶剂的选择

根据相似相容原理,在室温下,分别选择了三氯甲烷、正己烷、复合溶剂 TU-A、乙酸乙酯、丙酮和无水乙醇共6种溶剂对石油污染土壤进行了搅拌萃取实验,测定处理后土样中的未被萃取出的石油烃含量以获得土样的脱油率。不同溶剂的萃取效果如表1所示。

表1 不同溶剂的土壤脱油率

溶剂	无水乙醇	丙酮	乙酸乙酯	氯仿	正己烷	TU-A
脱油率/%	67.2	81.1	84.9	96.0	92.1	90.5

从表1可以看出,在所考察的几种溶剂中氯仿对土壤中石油烃的脱除效果最好,正己烷和复合溶剂 TU-A 的脱油效果次之,这3种溶剂的单次石油烃脱除率都达到了90%以上。然而,乙酸乙酯和丙酮的石油烃脱除率只有80%左右。无水乙醇对土壤中石油烃的去除能力最差,只有67%。

在脱附效果较好的3种溶剂中,氯仿虽然对土壤中石油烃的脱除率最高,但因其对光敏感,光照下与空气中的氧作用逐渐分解生成剧毒的光气(碳酰氯)和氯化氢,因此不易作为萃取剂大量使用,以免对环境产生二次污染。考虑到价格因素,正己烷也不是一个很好的选择。复合溶剂 TU-A 是石油馏分的混合物,比较容易获取,且溶剂再生相对简单。因

此,选择复合溶剂 TU-A 作为萃取剂进行实验。

2.2 操作条件对脱油率的影响

2.2.1 温度对脱油率的影响

为了考察温度对脱油率的影响,采用复合溶剂 TU-A 在液固比为8:1,萃取时间为10 min条件下,分别在20、30、40℃和50℃4个温度下对脱油率进行了测定(由于萃取剂 TU-A 的常压下沸点较低,温度范围选择低于60℃),结果见图1。

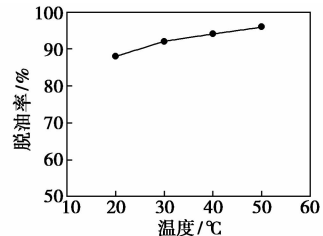
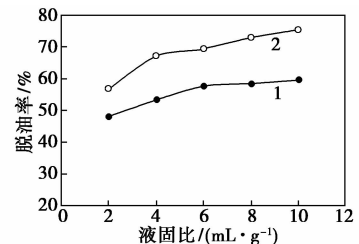


图1 温度对脱油率的影响

由图1可以看出,随着萃取温度的升高,土壤脱油率不断上升,由20℃时的88.24%上升到50℃时的96.08%。这说明较高的温度有利于石油污染物在萃取剂中的脱附,但是,这种影响并不是非常显著。萃取剂 TU-A 极易燃易爆并且极易挥发,从操作的安全性角度出发,建议选取室温作为污染土壤的 TU-A 脱附洗涤温度。

2.2.2 液固比对脱油率的影响

一般来说,液固比越大,当萃取达到平衡时,土壤中油分的含量就越少。但液固比的增大会使得后续的溶剂回收能耗增加,相应的处理成本也会随之上升。为了考察液固比对脱油率的影响,在室温,萃取时间分别为30 s和20 min条件下对体积质量比分别为2:1、4:1、6:1、8:1和10:1的5种液-固比进行实验,测定用复合溶剂 TU-A 萃取初始含油率为33.78%石油污染土壤,结果如图2所示。



1—30 s;2—20 min

图2 液固比对脱油率的影响

图2的结果表明,液固比对土壤中石油组份脱除率的影响较大。相同搅拌时间的条件下,脱油率随着液固比的增大而增大。搅拌萃取时间为30 s时,脱油率由液固比为2:1时的48%左右增大到

10:1时的近60%,特别是在小液固比时变化比较明显。当液固比超过6:1后脱油率的变化趋于平缓。这主要是因为液固比增大时,两相浓度差也增大,传质的推动力增大,从而使土壤在一定时间内的脱油率增大。然而,当液固比增大到一定程度后,由传质方程可知,传质时间就成为了主要影响因素。因此,液固比大于6:1以后,随着液固比的增大,脱油率增加变得缓慢。对于萃取时间为30 s而言,综合考虑溶剂回收等因素,液固比为6:1为佳。

当搅拌萃取时间为20 min时,脱油率与搅拌30 s时的变化趋势相同,不同的是每种液固比下搅拌20 min的脱油率都明显高于搅拌30 s的脱油率。脱油率随着液固比的增大而增大,由液固比为2:1时的57%增加到10:1时的75%。当液固比大于4:1以后,脱油率的变化便趋于平缓。在搅拌时间为20 min的条件下,综合考虑后建议液固比为4:1。

从以上分析得知,无论萃取时间长短,脱油率始终都会随着液固比的增加而增大。随着液固比的增大,传质过程中溶剂主体的含油浓度相对降低了,传质推动力的增大使得传质速率增大,从而使相同时间内脱油率也增大。

2.2.3 萃取时间的选择

在液固比相同的前提下,搅拌20 min的脱油率要高于搅拌30 s的脱油率。为了选择较为恰当的萃取时间,室温、液固比为4:1时,在搅拌时间为0.5、1、5、10、20、30、60 min和90 min下,对石油污染土壤进行复合溶剂TU-A的萃取实验,脱油率随时间变化的曲线见图3。

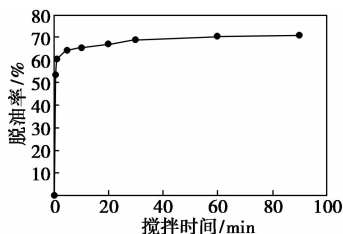


图3 搅拌时间对脱油率的影响

从图3中可以看出,脱油率总体趋势是上升的,但0~5 min脱油率上升的较快,从0升到64%左右;而5~30 min脱油率上升变得缓慢,从64%左右升至70%;而30 min以后脱油率基本不再变化。

2.2.4 溶剂含油率对土壤脱油率的影响

在采用溶剂萃取处理含油土壤的时候,溶剂需要不断再生并循环使用,其再生溶剂中必然含有一定量的石油组分。笔者考察了不同含油率的溶剂对石油污染土壤的萃取效果,以污染土壤中提取出的

石油与溶剂配置成不同含油率的“二次溶剂”,在液固比为4:1,搅拌时间为2 min的条件下,测得土壤的脱油率如表2所示。由表2可以看出,用含油率为10%以内的溶剂进行萃取时,土壤脱油率均在80%以上。因此,实际应用中,含油率在10%以内的溶剂是可以作为“二次溶剂”直接循环使用的。

表2 不同质量分数的含油溶剂的脱油效果

溶剂含油率/%	2.87	5	10	15	20
处理后土壤含油率/%	3.47	3.55	5.45	6.44	8.07
脱油率/%	86.12	85.80	78.20	74.24	67.72

3 结论

通过对石油污染土壤溶剂萃取过程进行实验研究,得到以下结论:

(1)使用不同溶剂对石油污染土壤进行了萃取实验,最终选出了一种脱油率较高、环境友好且容易回收的复合溶剂TU-A。

(2)温度对土壤脱油率虽有影响,但影响并不显著。对于溶剂TU-A,选择在常温下进行较适宜。

(3)土壤脱油率受液固比的影响很显著,对于溶剂萃取高浓度污染土壤来说,4:1~6:1的液固比是比较理想的选择。

(4)搅拌时间对于脱油率的影响可分为2个阶段:0~5 min,脱油率随时间的变化很敏感,传质速率较快;5~20 min传质速率明显变慢。

(5)从节省能源的角度出发,通过测定“二次溶剂”对含油土壤的萃取效果发现:含油率在10%以内的溶剂均可直接利用的,无需进行溶剂再生。

参考文献

- [1] 赵玉霞,杨柯.石油污染土壤修复技术研究综述[J].环境科技,2009,22(s1):60-63.
- [2] U. S. Environmental Protection Agency. Solvent Extraction Treatment, U. S. EPA Office of Emergency Response [R]. EPA/540/2-90/013, Washington, D. C., 1990.
- [3] USPEA. A Citizen's Guide to Solvent Extraction [R]. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency, 2001.
- [4] Tonangi S K, Chase G G. Acetone extraction of 2,4-DNT from contaminated soil [J]. Separation and Purification Technology, 1999, 16 (1): 1-6.
- [5] Khodadoust A P, Suidan M T, Acheson C M, et al. Solvent extraction of pentachlorophenol from contaminated soils using water-ethanol mixtures [J]. Chemosphere, 1999, 38 (11): 2681-2693.
- [6] Murena F, Gioia F. Solvent extraction of chlorinated compounds from soils and hydrodechlorination of the extract phase [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162 (2/3): 661-667. ■